

Patent number:	CN1289867
Publication date:	2001-04-04
Inventor:	CHEN XIAOLONG (CN); XU YANPING (CN); LAN YUCHENG (CN)
Applicant:	CHINESE ACAD PHYSICS INST (CN)
Classification:	
- international:	C30B29/40
- european:	
Application number:	CN19990119719 19990929
Priority number(s):	CN19990119719 19990929

#### Abstract of CN1289867

A hot liquid method for growing monocrystal of gallium nitride features that the monocrystal of gallium nitride is grown in a temp field at 400-600 deg.C and 1000-1800 Pa in the high-pressure reactor with liner of inertial material. Said temp field is provided by a temp control system. Its advantages include simple equipment, low cost, high output rate. The diameter of said monocrystal is greater than 20 microns and its length is mm class.

#### Claim 1.

A hot liquid method of growing mono-crystal gallium nitride comprising the steps of :

(1) putting all of the reactive high purity metal gallium (6), the ammonium halide salt (10), the high purity liquid ammonia (5), the autoclave (2) to which is attached the lining (8) inside thereof, the sealing stopper (1) and the sealing cap (3) into a vacuum glove compartment,

then expelling air from the vacuum glove compartment until degree of vacuum becomes  $10^{-2}$  torr and

cooling the vacuum glove compartment lined by an inactive material previously by a liquid nitrogen,

(2) within the vacuum glove compartment, measuring out the high purity metal gallium (6) and the ammonium halide salt (10) by 8:2 - 9:1 molar ratio,

(3) filling the vacuum glove compartment with the high purity liquid ammonia (5) until effecting 65-90% fullness,

(4) rapidly fixing the sealing stopper (1) and the sealing cap (3) on the autoclave (2) and tight fastening them leading to previously sealing so as all processes to be done rapidly,

(5) further sealing the autoclave on the working bench for sealing,

(6) taking out the autoclave which is fully sealed and putting the

autoclave into the two-step type resistance furnace (4), wherein temperature is raised by 400-600°C by controlling heating through the thermo couple (7) and fluctuations in temperature gradient of the autoclave are controlled at 20-150°C by temperature controlling system,

(7) after keeping constant temperature during 3-6 days, obtaining the transparent and colorless hexagonal columnar yield (9) from the middle part or the upper part of the autoclave.

#### Example 1

The reactive high purity metal gallium 6, the ammonium chloride ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) having the purity for analytical use 10, 50ml of the high purity liquid ammonia 5 and the already cooled set of parts of the autoclave which has  $\Phi$  15mm inner diameter and is lined with BN are put into a vacuum glove compartment, forming a vacuum in the vacuum glove compartment until degree of vacuum becomes  $10^{-2}$  torr. Within the vacuum glove compartment, measuring out 3.15g of the high purity metal gallium 6 and 0.27g of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  by 9:1 molar ratio, then put them into the autoclave 2 and add 40ml of the liquid ammonia 5 into the autoclave 2 effecting 65% fullness. The autoclave used here is previously cooled by liquid nitrogen for avoiding rapid vaporization of liquid ammonia 5. The sealing stopper 1 and the sealing cap 3 of the autoclave are rapidly fixed on the autoclave and tightly fastened lead to previously sealing. All processes should be done rapidly for avoiding dissipation by evaporating liquid ammonia 5 as far as possible. After taking out the attached autoclave and sealing the autoclave further on the working bench, the fully sealed autoclave is put into the two-step type resistance furnace 4, then temperature is raised until 400 °C and fluctuations in temperature gradient are not more than 100 °C. After keeping constant temperature during 5 days, the transparent and colorless hexagonal columnar crystallization is obtained from the autoclave. The crystallization is mono-crystal GaN according to analysis of phase by X-ray.

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99119719.4

[43] 公开日 2001 年 4 月 4 日

[11]公开号 CN 1289867A

[22] 申请日 1999.9.29 [21] 申请号 99119719.4

[71] 申请人 中国科学院物理研究所

地址 100080 北京市 603 信箱谷冬梅

[72]发明人 陈小龙 许燕萍 兰玉成

曹永革 许 涛 蒋培植

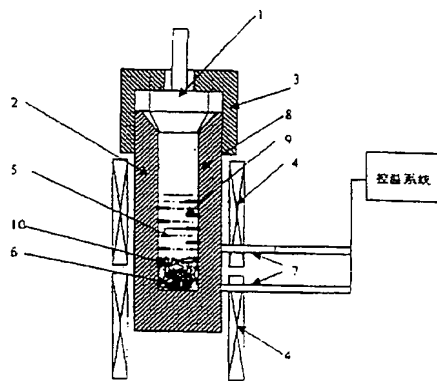
陆坤权 梁敬魁 俞育德

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 一种氮化镓单晶的热液生长方法

**[57] 摘要**

本发明涉及一种氮化镓单晶的生长方法。本发明通过在高压釜的内腔壁上加附惰性材料衬里,并利用控温系统提供一个温场,从而在氨热中生长出氮化镓单晶。本发明的温度和压力都不太高(温度为 400 - 600℃,压力为 1000 - 1800 巴)、设备简单、成本低廉而高效,氮化镓产率高,便于工业化批量生产 GaN 单晶材料。生长出的氮化镓单晶的直径大于 20 $\mu\text{m}$ ,长度为毫米量级,具有很大的实用价值。



ISSN 1008-4274

# 权 利 要 求 书

- 1、一种氮化镓单晶的热液生长方法，其特征在于：包括以下步骤：
  - (1) 将拟参与反应的高纯金属镓(6)、卤化氨盐(10)、高纯液氨(5)和内腔壁附有衬里(8)的高压釜体(2)及其密封塞(1)、密封帽(3)全部装入真空手套箱中，并抽气使该手套箱的真空度达到  $10^{-2}$  托，所用衬里为惰性材料，所用的高压釜体事先经液氮冷却处理；
  - (2) 在真空手套箱中，按8：2~9：1的摩尔比称量高纯金属镓(6)和卤化氨盐(10)；
  - (3) 按 65~90% 的充满度倒入高纯液氨(5)；
  - (4) 立即把密封塞(1)和密封帽(3)装在高压釜体(2)上，拧紧，并加以初步密封，所有操作都是快速进行；
  - (5) 在密封工作台上将高压釜作进一步密封；
  - (6) 将封好的高压釜取出，放入一台两段式电阻加热炉(4)内，通过热电偶(7)控制加热升温至 400~600℃，并利用控温系统使高压釜内上下的温度梯度为 20-150℃；
  - (7) 恒温 3~6 天，即可在高压釜的中部或上部获得无色透明的六方柱状产物(9)。
- 2、按权利要求1所述的氮化镓单晶的热液生长方法，其特征在于：高压釜内腔壁的衬里(8)可以是铂、金、铱、BN或AlN。
- 3、按权利要求1所述的氮化镓单晶的热液反应方法，其特征在于：所用的卤化氨盐(10)可以是 $\text{NH}_4\text{Cl}$ ， $\text{NH}_4\text{Br}$ ， $\text{NH}_4\text{F}$ 或 $\text{NH}_4\text{I}$ 。

## 一种氮化镓单晶的热液生长方法

本发明涉及一种晶体生长方法，特别是涉及一种氮化镓单晶的生长方法。

GaN 是优异的宽带隙半导体材料，其室温带隙宽为 3.4eV，是制做蓝、绿发光二极管和激光二极管的理想材料。这类光源在光信息存储、高速激光打印、光显示、信号探测及医学等方面有着广泛的应用前景和巨大的经济效益。

目前多是采用 MOCVD (metal organic chemical vapour deposition) 来产生 GaN 半导体薄膜，制造激光二极管，例如，用氢载体 (hydrogen carrier gas) 将三甲基镓、氨 ( $\text{NH}_3$ ) 和二环戊二烯基镁 (bis-cyclopentadienyl magnesium) 的气体供给白宝石衬底。衬底被加热到 1000℃，使上述原料气体反应，在衬底表面上形成掺镁的 GaN 薄膜。生长成薄膜后用低能电子束照射该薄膜，以获得 p 型半导体 (文献 1. H. Amano, et al. Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 28 (1989) L2112)。众所周知，MOCVD 的设备价格是非常高昂的，而且产量不大，很难降低生产成本，实现真正的大规模工业生产。同时，这种 GaN 的异质外延层的最低位错密度竟高达  $10^8/\text{cm}^2$ 。在所有已知的衬底材料中，GaN 单晶衬底是生产蓝光激光二极管的最佳衬底。在氮化镓的单晶体上的进行同质外延生长是减少这种位错密度的最好途径。另外，在氮化镓单晶上直接做出二极管，是制作蓝光激光二极管的最佳途径。所以，生长大尺寸氮化镓单晶具有极其重要的意义。但是，氮化镓的块单晶却不能用现有的诸如丘克拉斯基或布里奇曼之类的方法从化学计量融体中生长，这主要是由于氮化镓的熔化温度极高，而且在熔融时具有很高的平衡分解压。一般的融态生长设备都不能满足这样苛刻的要求，要在这样的温度和压力下生长半导体品质的晶体几乎是不可能的。因而，氮化镓单晶体必须用能降低生长温度的方法来生长。

波兰的 S. Porowski 和 I. Grzegoryz (文献 2. J. Cryst. Growth Vol.178(1997) p.174) 公开了一种在高温下，从充满高压  $\text{N}_2$  的 Ga 溶液体系中生长片状 GaN 单晶的方法，其温度和压力分别高达 1400—1600℃ 和 10—20 千巴。这样非常苛刻的工艺条件，一般实验室都难

以实现，更不用说工业化批量生产了。

中国的陈小龙等提出了一种生长氮化镓粉体的热液生长方法，在 300 - 400°C 的较低温度下生长出了氮化镓纳米粉体 (文献 3. 陈小龙等，中国发明专利，申请号 98125641.4)。由于此种粉体适于喷涂在衬底上制作 GaN 薄膜和制作纳米半导体器件，不能直接作为同质外延生长用的衬底材料和制作激光二极管，因此有必要寻找一种能在低温下生长 GaN 单晶的方法。

波兰的 R. Dwilinski 等人(文献 4. Acta Phys. Pol., A Vol.90(1996) 763; Vol. 88(1995)833) 把 Ga 和液 NH<sub>3</sub> 装入高压釜内，在 LiNH<sub>2</sub> 或 K 作矿化剂的条件下，在低于 500°C 和 5Kbar 时生长出 GaN。虽然有长达 25μm 的单晶出现，但产物主要是 GaN 粉末和类陶瓷材料，单晶产率很低。

美国的 A. P. Purdy (文献5. Chem. Mater. Vol.11(1999)1648) 在石英管内，用NH<sub>3</sub> 和金属 Ga，在 NH<sub>4</sub>I 的矿化剂作用下，在 10000psi 和约 500°C 的条件下，在石英管壁上生长出 4μm 的立方 GaN 和 六方 GaN 单晶。Purdy 还用NH<sub>4</sub>Br 和 NH<sub>4</sub>Cl 作矿化剂，用 GaI 和 NH<sub>3</sub> 在类似的条件下生成 GaN 沉积膜。但生长出的单晶尺寸较小 (约 4μm)，仅可用于科学研究之用，而没有太大的应用价值。

本发明的目的在于克服已有技术的缺点，通过在高压釜的内腔壁上加附衬里，并利用控温系统提供一个温场，从而在热液中生长出氮化镓单晶。本发明的温度和压力都不太高、设备简单、成本低廉而高效，便于工业化批量生产GaN单晶材料。生长出的氮化镓单晶的直径大于20μm，长度为毫米量级，且产率较高。

本发明的目的是这样实现的：

1. 将拟参与反应的高纯金属镓6、卤化氨盐10、高纯液氨5和内腔壁附有衬里8的高压釜体2及其密封塞1、密封帽3全部装入真空手套箱中，并抽气使该手套箱的真空度达到  $10^{-2}$  托，以除去水气和空气中的氧，衬里材料为不与镓反应、且能抑制氮化镓过度成核的惰性材料，如铂、金、铌、BN、AlN等，为了使液氨5不致急剧汽化，这里所用的高压釜体2事先经液氮冷却处理后再放入真空手套箱中。
2. 在真空手套箱中，按8：2 ~ 9：1的摩尔比称量高纯金属镓6和卤化氨盐10（如NH<sub>4</sub>Cl，NH<sub>4</sub>Br，NH<sub>4</sub>F或NH<sub>4</sub>I），然后装入高压釜体2中，其中卤化物氨盐10起着矿化剂的作用。

3. 按 65~90% 的充满度倒入高纯液氨5。
4. 立即把密封塞1和密封帽3装在高压釜体2上，拧紧，并加以初步密封，为尽量避免高纯液氨5的汽化散失，所有操作都应迅速进行。
5. 在密封工作台上将高压釜作进一步密封。
6. 将封好的高压釜取出，放入一台两段式电阻加热炉4内，通过热电偶7控制加热升温至 400~600℃，并利用控温系统使高压釜内上下的温度梯度为 20-150℃，此温差产生了单晶结晶时所需的驱动力。
7. 恒温 3~6 天，即可在高压釜的中部或上部获得无色透明的六方柱状产物9，其直径大于 20μm，长度为毫米量级，经粉末X射线物相鉴定，确认为GaN单晶。

本发明生长氮化镓单晶的温度和压力都不太高(温度为400—600℃，压力为1000—1800巴)，其条件适合实验室和工业生产，且设备简单，氮化镓产率高，适合工业化批量生产。生长出的单晶尺寸达到毫米量级，具有很大的实用价值。

下面结合附图及实施例对本发明进行详细的说明：

图1 是生长 GaN 单晶的热液反应系统示意图，

图2 是生长出的 GaN 单晶的X射线粉末衍射谱，

图3 是生长出的 GaN 单晶的实物照片，

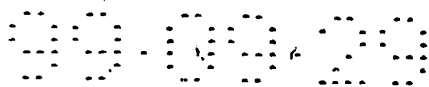
其中：1 密封塞 2 高压釜体 3 密封帽 4 电阻加热炉

5 高纯液氨 6 高纯金属镓 7 热电偶 8 衬里

9 GaN单晶 10 氯化氨盐

#### 实施例1

将待参与反应的高纯金属镓6，分析纯的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  10，和 50 毫升的高纯液氨5以及内径为  $\Phi 15\text{mm}$  的已冷却的带 BN 衬里的高压釜的全套部件放入真空手套箱中，抽真空使手套箱内的真空度达到  $10^{-2}$  托。在真空手套箱中按 9: 1 摩尔比称取 3.15克的高纯金属镓6 和 0.27克的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  10装入高压釜体2中，并按 65% 的充满度倒入液氨5 40毫升，为了使液氨5不致急剧汽化，这里所用的高压釜是事先经液氮冷却处理的。将高压釜的密封塞1和密封帽3快速装在高压釜体2上并拧紧，加以初步密封。为尽量避免液氨5的汽化散失所有操作都应迅速进行。将装好的高压釜取出，在密封工作台上将高压釜作进一步密封，之后将封好的高压釜放入两段式电阻加热炉4内升温至 500℃，上下温差为



100°C。恒温 5 天即在高压釜中获得无色透明的六方柱状晶体，经 X 射线物相鉴定是 GaN 单晶。

#### 实施例2

将待参与反应的高纯金属镓6，分析纯 $\text{NH}_4\text{F}$  10，高纯液氨5以及内径为  $\Phi 15\text{mm}$  的带铂衬的管状高压釜全套部件放入一真空手套箱中，并抽空使该手套箱的真空度为到  $10^{-2}$  托。在真空手套箱中按 17: 3 摩尔比称取 4.17 克的高纯金属镓6和 0.39 克的  $\text{NH}_4\text{F}$  10装入高压釜体2中，按 70% 的充满度倒入液氨5，为了使液氨5不致急剧汽化，这里所使用的高压釜体2是事先经液氮冷却处理的，为尽量避免液氨5的汽化散失所有操作都应迅速进行；将高压釜的密封塞1和密封帽3装在高压釜体2上并拧紧，加以初步密封。将装好的高压釜取出，在密封工作台上将高压釜作进一步密封，之后即将封好的高压釜放入两段式电阻加热炉4内升温至 400°C，上下温差为 20°C。恒温 4 天即在高压釜的上部获得无色透明的六方柱状晶体，经物相分析是 GaN 晶体。

#### 实施例3

将待参与反应的高纯金属镓6，分析纯 $\text{NH}_4\text{Br}$  10，高纯液氨5以及内径为  $\Phi 15\text{mm}$  的带金衬的管状高压釜全套部件放入一真空手套箱中，并抽空使该手套箱的真空度为到  $10^{-2}$  托。在真空手套箱中按 4: 1 的摩尔比称取 4.17 克的高纯金属镓6和 1.46 克的  $\text{NH}_4\text{Br}$  10装入高压釜体2中，按 90% 的充满度倒入液氨5，为了使液氨5不致急剧汽化，这里所使用的高压釜是事先经液氮冷却处理的，为尽量避免液氨5的汽化散失，所有操作都应迅速进行；将高压釜的密封塞1和密封帽3装在高压釜体2上并拧紧，加以初步密封。将装好的高压釜取出，在密封工作台上将高压釜作进一步密封，之后即将封好的高压釜放入两段式电阻加热炉4内升温至 600°C，上下温差为 150°C。恒温 4 天即在高压釜中获得无色透明的六方柱状晶体，经物相分析是 GaN 晶体。

#### 实施例4

将待参与反应的高纯金属镓6，分析纯的  $\text{NH}_4\text{I}$  10，高纯液氨5以及内径为  $\Phi 15\text{mm}$  的带 AlN 衬的管状高压釜全套部件放入一真空手套箱中，并抽空使该手套箱的真空度为到  $10^{-2}$  托。在真空手套箱中按 4: 1 的摩尔比称取 4.10 克的高纯金属镓6和 1.64 克的  $\text{NH}_4\text{I}$  10装入高压釜体2中，按 70% 的充满度倒入液氨5，为了使液氨5不致急剧汽化，这里所使用的高压釜是事先经液氮冷却处理的，为尽量避免液氨5的汽化散失，所有操作都应迅速进行；将高压釜的密封塞1和密封帽3装在高压釜体2上并拧紧，加以初步密封。将装好的高压釜取出，在密封工



作台上将高压釜作进一步密封，之后即将封好的高压釜放入两段式电阻加热炉4内升温至 450℃，上下温差为 75℃。恒温 6 天即在高压釜中获得无色透明的六方柱状晶体，经物相分析是 GaN 晶体。

应该指出，上述的实施例只是用四个具体的例子来说明本发明，它不应是对本发明的限制。同时，熟悉该技术的都知道，对本发明可以进行在文中没有描述的各种改进，而这些改进都不会偏离本专利的精神和范围。

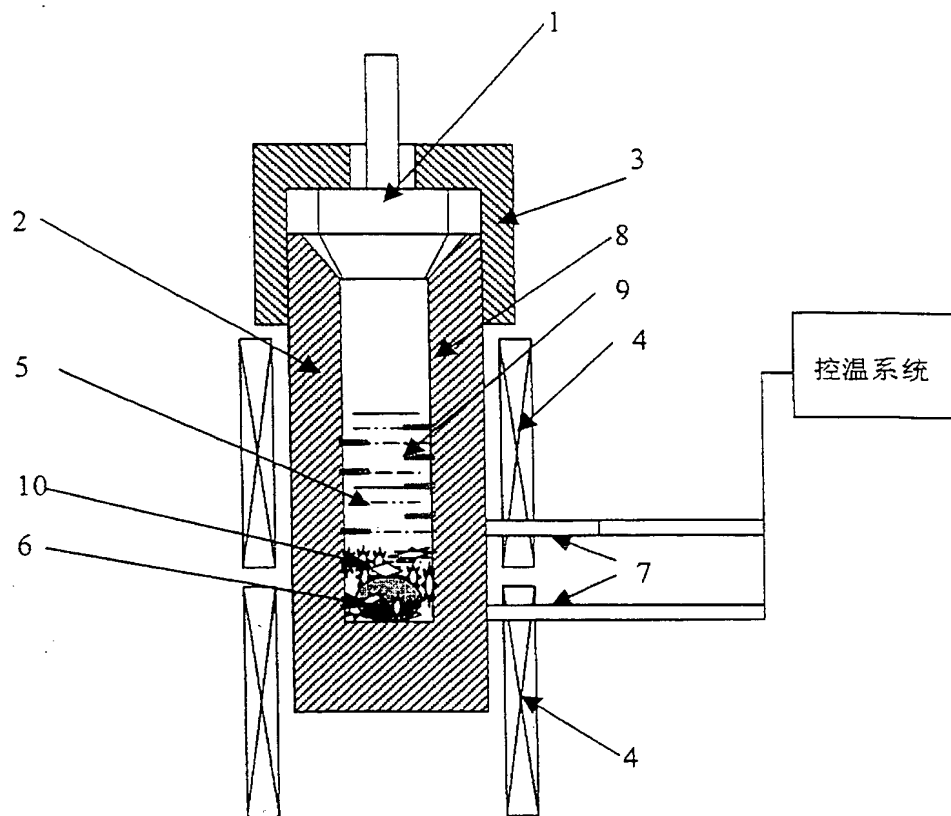


图 1

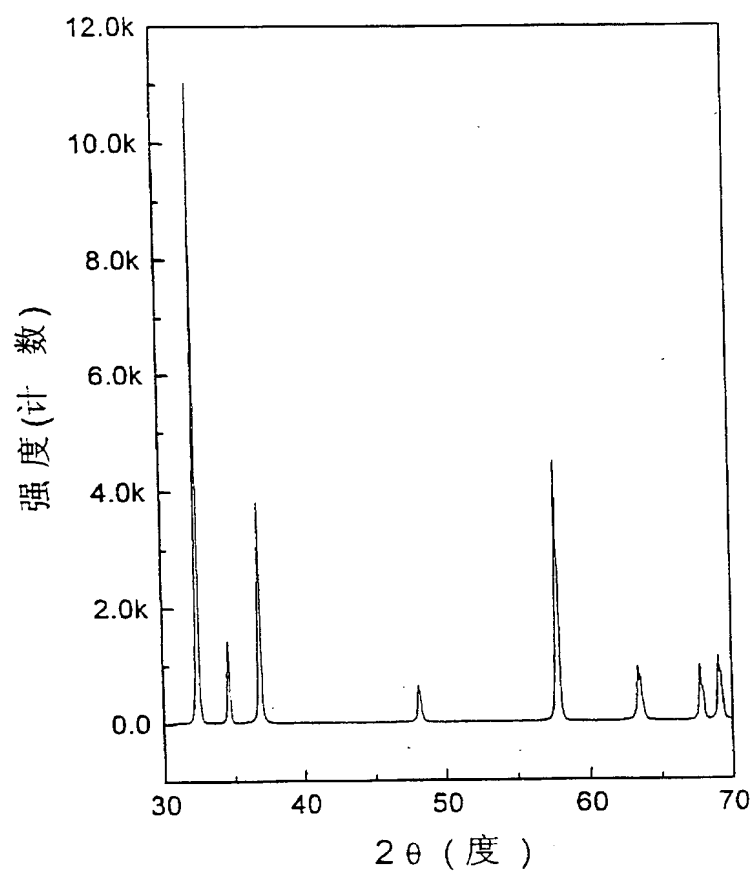


图 2

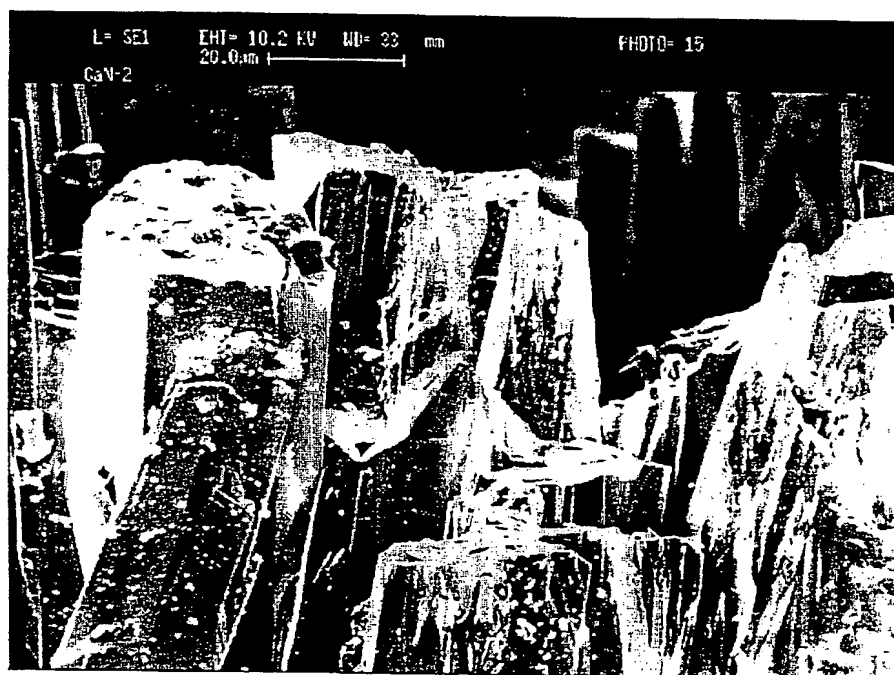


图 3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**